(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/096427 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01M 8/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006248

(22) 国際出願日: 2005年3月31日(31.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-104624 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JF

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気 株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山 永治

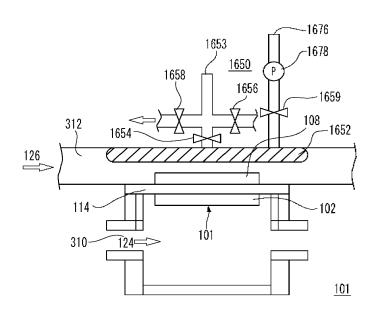
(AKIYAMA, Eiji) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 友枝哲 (TOMOEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 真子隆志 (MANAKO, Takashi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 工藤 実 (KUDOH, Minoru); 〒1400013 東京 都品川区南大井六丁目 2 4 番 1 0 号カドヤビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/続葉有/

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池



(57) Abstract: A fuel cell has a fuel electrode and an oxidizing agent electrode, a fuel supply path that supplies a liquid fuel to the fuel electrode, an oxidizing agent supply path that supplies an oxidizing agent to the oxidizing agent electrode, and an opening/closing member that, by changing its shape, opens and closes the oxidizing agent supply path. The change in the shape of the opening/closing member regulates the opening and closing of the oxidizing agent supply path.

₍(57)要約: 燃料電池は、燃料極および酸化剤極と、燃料極に液体燃料を供給する燃料供給路と、酸化剤を酸化剤 極に供給する酸化剤供給路と、形状変化することにより酸化剤供給路を開閉とする開閉部材とを有する。開閉部材 〔の形状変化により、酸化剤供給路の開閉が調節される。



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池および燃料電池の運転方法に関する。 背景技術

- [0002] 燃料電池は、燃料極および酸化剤極と、これらの間に設けられた電解質膜とを備え、燃料極には燃料が、酸化剤極には酸化剤が供給されて電気化学反応により発電する。燃料としては、一般的には水素が用いられるが、近年、安価で取り扱いの容易なメタノール等のアルコールを燃料として直接利用する直接型の燃料電池の開発も盛んに行われている。
- [0003] 燃料として水素を用いた場合、燃料極での反応は以下の式(1)のようになる。 3H_。 → 6H+ + 6e- (1)

- [0006] 特に、直接型の燃料電池では、アルコール水溶液から水素イオンを得ることができるので、改質器等が不要になり、小型化および軽量化を図ることができる。また、液体のアルコール水溶液を燃料とするため、エネルギー密度が非常に高いという利点がある。
- [0007] 特開2002-216823号公報には、燃料電池の空気極へ空気を供給する空気供給ラインおよび空気極から空気を排出する空気排出ラインに、燃料電池停止時に空気の流通を閉止する手段を備えた燃料電池が開示されている。これの従来例によれば、燃料電池の運転停止中における電解質の乾燥を防ぐことができる。
- [0008] しかし、燃料としてメタノール等の液体燃料を用いた直接型の燃料電池では、酸化 剤極が開放された構成となっていると、燃料電池停止中に燃料が電解質膜を通過し て酸化剤極側から蒸発してしまうという問題を有していた。

発明の開示

- [0009] 本発明の目的は、簡易な構造で燃料の無駄な蒸発が抑制されることができる燃料電池を提供することにある。
- [0010] 本発明では、燃料電池は、燃料極および酸化剤極と、燃料極に液体燃料を供給する燃料供給路と、酸化剤を酸化剤極に供給する酸化剤供給路と、形状変化することにより酸化剤供給路を開閉とする開閉部材とを有する。開閉部材の形状変化により、酸化剤供給路の開閉が調節される。この結果、簡易な構造で、燃料極側から酸化剤極側への燃料などの物質の移動を抑制することができ、燃料電池の運転中止中における燃料の無駄な蒸発を抑制することができる。ここで、形状変化とは、開閉部材の体積の膨張収縮、湾曲などをいう。液体燃料には、霧状の燃料、蒸気状の燃料も含まれるが、液体燃料であるときに最も有効である。酸化剤供給路とは、酸化剤を供給する管だけでなく、酸化剤供給路と酸化剤極が接する部分も含まれている。
- [0011] また、開閉部材は、形状変化することにより、酸化剤極を覆い、酸化剤供給路を閉止するように構成されていてもよい。あるいは、開閉部材と酸化剤極とにより構成される閉空間に気体を導く気体導入部を備え、上記閉空間に気体を導くことにより、酸化剤極から開閉部材を離脱させ酸化剤供給路を開放するように構成されていてもよい。また、開閉部材は膨張収縮可能な袋状体であってもよく、袋状体に酸化剤などの気体を導入する気体導入手段が備えられていてもよい。これにより、袋状体への酸化剤などの気体の注入および注出によって、開閉部材が膨張および収縮されることとなる。この結果、簡易な構造で、燃料極側から酸化剤極側への燃料などの物質の移動を抑制することができ、燃料電池の運転停止中における燃料の無駄な蒸発を抑制することができる。
- [0012] また、開閉部材は熱膨張率の相違する2枚以上の板状部材が組み合わされたプレートであってもよく、プレートは金属製の板状部材と樹脂製の板状部材の組み合わせであっても、金属製の板状部材の組み合わせであってもよい。ここで、プレートは熱膨張率の相違する板状部材の組み合わせであることにより、燃料電池の稼動中には温度が高いため、プレートは湾曲した形状を有して酸化剤極が開放され、燃料電池の運転停止中には温度が低いため、上記プレートは直線状の形状を有して酸化剤

極が覆われる。この結果、簡易な構造で、燃料極側から酸化剤極側への燃料などの 物質の移動を抑制することができ、燃料電池の運転停止中における燃料の無駄な蒸 発を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明における燃料電池の構成を模式的に示す断面図である。

[図2A]本発明の第1実施例による燃料電池において、運転時にバルーンが収縮している様子を示す図である。

[図2B]本発明の第1実施例による燃料電池において、停止時にバルーンが膨張した 様子を示す図である。

[図2C]本発明の第1実施例の変形例による燃料電池の酸化剤流路の排気口近傍に 設けられたバルーンが収縮している様子を示す図である。

[図2D]本発明の第1実施例の変形例による燃料電池の酸化剤流路の排気口近傍に 設けられたバルーンが膨張している様子を示す図である。

[図3]本発明の第1実施例における開閉部材の制御システムを示すブロック図である。

[図4A]本発明の第2実施例による燃料電池において、運転時に接合板が湾曲する 様子を示す図である。

[図4B]本発明の第2実施例による燃料電池において、停止時に接合板が伸張した様子を示す図である。

[図4C]本発明の第2実施例の変形例による燃料電池において、酸化剤流路の外部にヒータが設けられた燃料電池を示す図である。

[図4D]本発明の第2実施例の変形例による燃料電池において、酸化剤流路の外部にヒータが設けられた燃料電池を示す図である。

[図5A]本発明の第3実施例による燃料電池において、運転時に弾性体シートが収縮している様子を示す図である。

[図5B]本発明の第3実施例による燃料電池において、停止時に弾性体シートが膨張 した様子を示す図である。

[図6]本発明の第3実施例における開閉部材の制御システムを示すブロック図である

_

[図7]本発明の第1実施例の変形例における開閉部材の構成を模式的に示した断面 図である。

[図8]本発明の第1実施例の他の変形例における開閉部材の構成を模式的に示した断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明の実施例について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面に おいて、同様の構成要素には同一符号を付し、以下の説明において詳細な説明を 適宜省略する。
- [0015] 本発明の実施例における燃料電池は、携帯電話、ノート型等の携帯型パーソナルコンピュータ、PDA (Personal Digital Assistant)、各種カメラ、ナビゲーションシステム、ポータブル音楽再生プレーヤ等の小型電気機器に適用可能である。とくに、ノート型等の携帯型パーソナルコンピュータ等のような小型電気機器では、比較的多くの燃料電池単位セルが使用される。このため、平面実装される燃料電池が特に有用である。
- [0016] 図1は、本発明の燃料電池の構成を模式的に示す断面図である。図1を参照して、燃料電池は、平行に設けられた2つの発電ブロック1010Aと1010Bとを含んでいる。発電ブロックは、フレーム311の中に配置されている。各発電ブロックには、複数のセルブロックが設けられている。図1に示されるように、各セルブロックには、複数の単位セル101が直列に接続されている。他のセルブロックは、紙面と直交する方向に配置されている。発電ブロックの数、セルブロックは、紙面と直交する方向に配置されている。発電ブロックの数、セルブロックの数、直列に接続される単位セルの数は、使用対象物によって適切に選択される。フレーム311と発電ブロック1010Aと1010Bの各々との間には酸化剤流路312が形成され、酸化剤126は吸気口339から排気口340へ酸化剤流路312を介して供給される。また、発電ブロック1010Aと1010Bの間には燃料流路310が形成され、燃料124は燃料流路310を介して酸化剤と同じ方向に供給される。
- [0017] 各単位セル101は、燃料極102および酸化剤極108と、これらの間に設けられた固体電解質膜114を含んでいる。燃料極102には燃料124が、酸化剤極108には酸

化剤126がそれぞれ供給され、燃料と酸化剤との間の電気化学反応により発電する。2組の発電ブロックは、燃料極102が互いに対向するように配置され、その間に燃料流路310が配置されている。図1に示される例では、下流側の酸化剤極は並列に接続されて、電流計1674を介して負荷に接続されている。また、上流側の燃料極は互いに並列に接続され、接地あるいは低電位側配線に接続されている。こうして、燃料電池から負荷に電力が供給される。但し、電流計1674の位置は上記の位置に限られず、他の場所であってもよい。また、電流計でなくとも、燃料電池が運転中か否かを判別できるものであれば十分である。

[0018] 酸化剤126としては、通常、空気が用いられるが、酸素ガスが供給されてもよい。本発明では、酸化剤126として空気が用いられている。単位セル101は、燃料極102に液体燃料が供給される直接型の燃料電池である。燃料124としては、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、または他のアルコール類、あるいはシクロパラフィン等の液体炭化水素等の有機液体燃料を用いることができ、有機液体燃料は、水溶液であることが好ましい。フレーム311は、耐薬品性を、あるいは耐アルコール性を有する材料で形成されている。例えば、ポリ汗タールやテフロン(登録商標)樹脂のようなエンジニアリングプラスチックが使用される。場合によっては、金属や樹脂が用いられてもよい。

[0019] 「第1実施例]

図2Aと2Bは、本発明の第1実施例による燃料電池において、運転状況に応じて形状変化するバルーン1652の様子を示している。バルーン1652は、開閉部材として機能する。図2Aに示されるように、燃料電池は、単位セル101と、酸化剤流路312の内側に設置されたバルーン1652、バルーン1652に接続された切替弁構造1650、バルーン排気路とを備えている。切替弁構造1650には、4つの流路が接続されている。1つの流路は開口され、開口1653から酸化剤が供給されている。バルーン1652に接続された流路にはバルーン注入電磁弁1654が設けられ、他の流路には大気放出電磁弁1656が接続されている。この大気放出電磁弁1656の代わりに減圧弁が使用されてもよい。また残りの流路には酸化剤流路電磁弁1658が設けられており、この流路は、酸化剤流路312に接続されている。バルーン排気路にはバルーン排気

電磁弁1659とポンプ1678が設けられており、ポンプ1678の出力口はバルーン排 気口1676として開口されている。ここで、切替弁構造1650は、バルーン1652の膨 張と収縮は上記4つの電磁弁の開閉により制御される。ここで、酸化剤導入口1653 および切替弁構造1650は気体導入部としての機能を有する。単位セル101の酸化 剤極108は酸化剤流路312内に設けられ、燃料流路310には燃料極102が設けら れている。電解質膜114は酸化剤流路312に沿って設けられている。

- [0020] 形状変化により酸化剤流路312への酸化剤126の供給を制御する開閉部材である袋状体のバルーン1652の材料としては、通気性を有さず、液体燃料に対する耐性と弾力性を有するプラスチックスなどの樹脂が用いられる。具体的には、シリコン樹脂、ゴム、ポリウレタンなどが好ましく用いられ、シリコン樹脂が特に好ましく用いられる。
- [0021] 図2Aに示されるように、燃料電池の運転開始時には、バルーン排気電磁弁1659 が開放され、吸引ポンプ1678によってバルーン1652内の酸化剤126がバルーン排気口1676から排気される。この結果、バルーン1652は収縮する。このため、バルーン1652の表面は酸化剤極108から離れ、酸化剤流路312は開放される。また、バルーン注入電磁弁1654は閉じられ、酸化剤流路電磁弁1658は開放されている。これにより、酸化剤は酸化剤流路312を介して単位セル101に供給されている。大気放出電磁弁1656は最初は閉じられており、酸化剤極108への酸化剤の供給量が十分になったときに開放される。こうして、酸化剤極108に酸化剤126が供給される。これにより、燃料電池の運転を開始する。
- [0022] 燃料電池の運転中は、バルーン注入電磁弁1654は閉じられたままであり、酸化剤 流路電磁弁1658と大気放出電磁弁1656は開放されたままである。これにより、酸 化剤は酸化剤流路312を介して単位セル101に供給されている。また、バルーン排 気電磁弁1659は開放されたままである。この結果、バルーン1652には酸化剤126 は注入されず、収縮形状を維持している。
- [0023] 一方、図2Bに示されるように、燃料電池の運転を停止するときには、切替弁構造1 650の酸化剤流路電磁弁1658が閉じられる。大気放出電磁弁1656とバルーン注 入電磁弁1654は開放される。一方、バルーン排気電磁弁1659は閉じられる。これ により、酸化剤導入口1653からバルーン1652内へ酸化剤126が供給され、バルー

ン1652が膨張する。膨張したバルーン1652が酸化剤流路312を遮断し、酸化剤極108への酸化剤126の供給が停止される。すなわち、酸化剤126が供給されたバルーン1652は膨張し、酸化剤極108と固体電解質膜114はバルーン1652に覆われ、酸化剤流路312が封止される。以上のように、燃料電池の運転が停止されているときには、燃料極102側の燃料124や水分などが固体電解質膜114を通過して酸化剤極108側に流出することを抑制することができ、燃料124の無駄な蒸発を抑制することができる。また、大気放出電磁弁1656は開放されているので、バルーン1652内への酸化剤128の過剰供給によるバルーン1652の破裂を防止することができる。

- [0024] また、本実施例においては、切替弁構造1650と、バルーン排気電磁弁1659という 簡易な装置を用いて、燃料電池の運転中には酸化剤流路312に導かれる酸化剤12 6が、運転停止中にはバルーン1652に導かれている。このため、バルーン1652内 に酸化剤を注入するために、別途気体を導入する経路を設けるなど燃料電池の構造を複雑にすることなく、燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制することができる。
- [0025] 図3は、第1実施例のバルーン1652の制御システムを示すブロック図である。ここで、制御システムは、気体導入部としての機能を有する。
- [0026] 運転状態検知部1670は、燃料電池が運転している状態なのか、運転を停止している状態なのかを、電流計1674により検知し、バルーン注入電磁弁1654、大気放出電磁弁1656、酸化剤流路電磁弁1658、バルーン排気電磁弁1659を開放もしくは閉鎖するための指令を出す。その指令に応答して、各電磁弁は開放もしくは閉鎖され、バルーン1652の形状の変化、酸化剤極108への酸化剤126の供給、酸化剤126の大気放出が制御される。この結果、燃料電池が停止しているときに、燃料極102側の燃料124や水分などの酸化剤極108側への流出の抑制が自動的になされ、燃料電池の構造を複雑にすることなく、燃料124の無駄な蒸発を抑制することができる。
- [0027] 本実施例においては、運転開始時に、バルーン1652を吸引ポンプ1678を用いて 収縮させる例について説明したが、吸引ポンプを用いずにバルーン排気口1676か ら自然に酸化剤を排気させることによりバルーン1652を収縮させてもよいし、バルー ン排気口1676およびバルーン排気電磁弁1659を設けずに、酸化剤導入口1653

から自然に酸化剤を排気させることによりバルーン1652を収縮させてもよい。

- [0028] また、第1実施例においては、酸化剤極108がバルーン1652に覆われることにより 燃料124や水分の無駄な蒸発が抑制される例について説明した。しかしながら、図2 C、2Dに示されるように、酸化剤流路312の排気口340近傍に取り付けたバルーン カテーテル1680を膨張させることにより酸化剤流路312を閉鎖するようにしてもよい。この場合、バルーンカテーテル1680を膨張させるために、図2A、2Bに示されるように切替弁構造1650がバルーンカテーテル1680に接続される。また、電磁弁165 9とポンプ1678とを有する排気路を設けてもよい。
- [0029] また、本実施例においては、燃料電池の運転停止時において、大気放出電磁弁1 656が開放されていたが、燃料電池の運転停止からバルーン1652の膨張完了までは大気放出電磁弁1656が閉じられ、バルーン1652の膨張完了以降に大気放出電磁弁1656が開放されてもよい。これにより、バルーン1652をより速やかに膨張させ、運転停止時に、速やかに酸化剤供給路を閉止することができる。これにより、燃料12 4や水分の無駄な蒸発をより効果的に抑制することが可能となる。
- [0030] また、本実施例においては、燃料電池の運転時には酸化剤極108に供給される酸化剤126は、燃料電池の運転停止時にはバルーン1652内へ導入されていた。しかしながら、それと合わせて、もしくは別途バルーン内への気体導入機構を設けてもよい。こうすることにより、バルーン1652をより速やかに膨張させ、運転停止時に、速やかに酸化剤供給路を閉止することができる。これにより、燃料124の無駄な蒸発をより効果的に抑制することが可能となる。

[0031] [第2実施例]

本発明の第2実施例による燃料電池について説明する。第2実施例による燃料電池では、熱膨張率の相違する2枚以上の板状部材が組み合わされたプレートの形状が変化する開閉部材について説明する。具体的には、図4Aと図4Bは、燃料電池の運転状況に応じてメタル板1664と樹脂板1666を組み合わせた接合板1662の形状が変化する様子を示している。

[0032] 単位セル101の酸化剤極108の表面は酸化剤流路312の壁に沿って設けられ、 燃料流路310には燃料極102が設けられている。電解質膜114は酸化剤流路312 に沿って設けられている。酸化剤流路312の壁と電解質膜114と酸化剤極108とにより空間351が形成されている。

燃料電池は、酸化剤流路312の内側に設置されたメタル板1664と樹脂板1666を組み合わせた接合板1662を備えている。接合板1662は酸化剤極108に近い側から樹脂板1666、メタル板1664の順に結合されている。メタル板1664と樹脂板1666の熱膨張率の相違により、高温時には酸化剤極108側から離れるように湾曲形状となり、低温時には直線形状をとる。また、接合板1662は、酸化剤極108側の酸化剤流路312に四隅をビスなどで固定されている。これにより、高温時には酸化剤極108の表面に沿って酸化剤が流れることが可能となる。

ここで、メタル板1664としては、熱膨張率の高い金属材料が好ましく用いられ、Cu、Ni、Cu-Zn合金、70%Ni-Cu合金、20%Ni-Mn-Fe合金、Ni-Cr-Fe合金、20%Ni-Mo-Fe合金、70%Mn-Ni-Cu合金、Cu-Sn-P合金などが特に好ましく用いられる。また、樹脂板1666としては、熱膨張率の低い樹脂が好ましく用いられ、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ガラス繊維強化ポリエステル等の繊維強化樹脂(FRP)などが特に好ましく用いられる。ここで、接着剤として、メタル板1664と樹脂板1666の界面にシランカップリング剤などが用いられてもよい。

[0033] 燃料電池の運転開始時には、空間351と酸化剤極108に残留している酸化剤を用いて発電動作が行われる。この発電動作を通して電解質膜114から熱が発生され、接合板1662は湾曲することになる。この結果、酸化剤が酸化剤極108に沿って流れることが可能となる。

燃料電池の運転中には、図4Aに示されるように、燃料極102および酸化剤極108の両極における電気化学反応によって熱が発生しているため、接合板1662はさらに湾曲した形状となっている。これにより、酸化剤極108側において、酸化剤極108への酸化剤126の供給や酸化剤極108から発生する水の排出が円滑に行われる。

[0034] 一方、燃料電池の運転を停止すると、燃料極102および酸化剤極108両極における電気化学反応が停止する。このため、接合板1662の温度が低下し、時間が経つと室温に近づいていく。この結果、図4Bに示されるように、接合板1662は直線形状となり、酸化剤極108が接合板1662により覆われる。このため、燃料電池の運転が停

止されているときには、燃料極102側の燃料124や水分などが固体電解質膜114を 通過して、酸化剤極108側に流出することを抑制することができ、燃料124や水分の 無駄な蒸発を抑制することができる。

- [0035] 以上のように第2実施例では、燃料電池運転中および停止中の温度の相違により接合板1662の形状を変化させ、これにより、酸化剤極108の被覆・解放を行っている。このような機構により酸化剤供給路の閉止・開放を行うため、簡易な構造により燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制することが可能となる。
- [0036] 第2実施例においては、メタル板1664と樹脂板1666を組み合わせた接合板166 2を用いた形態について説明したが、たとえば、メタル板2枚と樹脂板1枚の合計3枚 からなる接合板のように、3枚以上の板を組み合わせた接合板であってもよい。
- [0037] 第2実施例においては、メタル板1664と樹脂板1666を組み合わせた接合板166 2を用いた形態について説明したが、金属製の板状部材が組み合わされたプレートであるバイメタルプレートを用いてもよい。上記バイメタルプレートとしては、たとえば、熱膨張率の低い材料としてNiーFe合金などを用いることができ、熱膨張率の高い材料としてCu、Ni、70%Cu-Zn合金、70%Ni-Cu合金、20%Ni-Mn-Fe合金、Ni-Cr-Fe合金、20%Ni-Mo-Fe合金、70%Mn-Ni-Cu合金、Cu-Sn-P合金などを用いることができる。また、熱膨張率の低い材料としては、Ni含有率が36重量%から46重量%のNi-Fe合金が好ましく用いられ、36重量%から38重量%のNi-Fe合金が特に好ましく用いられる。また、熱膨張率の高い材料としては、Cu、Ni、Cu-Zn合金、Cu-Sn-P合金が好ましく用いられる。また、形状記憶合金であるTi-Ni合金を用いることもできる。
- [0038] また、第2実施例においては、熱膨張率の相違する接合板1662が用いられる形態 について説明したが、膨潤率の相違する材料を2枚以上組み合わせた接合板を用 いてもよい。
- [0039] また、第2実施例においては、燃料極102および酸化剤極108両極における電気 化学反応による熱の発生の有無によって接合板1662の形状を変化させる例につい て説明した。しかしながら、それと合わせて、もしくは別途熱源を設けてもよい。例え ば、図4Cに示されるように、酸化剤流路312の外側の接合板1662に対応する位置

にヒーター141を設けてもよい。起動時には、ヒーター141に通電して加熱し、その熱により接合板1662を湾曲させ、その後通常運転が行われてもよい。また、図4Dに示されるように、酸化剤流路312の内側の接合板1662に対応する位置にヒーター142と、ヒーター142と接合板1662に接続された電熱板143を設けてもよい。起動時には、ヒーター142に通電して加熱し、その熱を電熱板143により接合板1662に伝えて接合板1662を湾曲させ、その後通常運転が行われてもよい。これらの例により、接合板1662が速やかに湾曲し、運転開始時に接合板1662が酸化剤極108および固体電解質膜114から速やかに離れる。この結果、燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制しつつ、燃料電池を速やかに運転再開することができる。

[0040] 「第3実施例]

図5Aと5Bは、第3実施例における燃料電池の運転状況に応じて、酸化剤供給路を開閉とする開閉部材としての弾性体シート1680の形状が変化する例を示す。

[0041] 単位セル101の酸化剤極108は酸化剤流路312の壁に沿って設けられ、燃料流路310には燃料極102が設けられている。電解質膜114は酸化剤流路312の壁に沿って設けられている。電解質膜114に接続された燃料流路310の壁には酸化剤流路312の一部としての流路150が形成されている。

単位セル105には、酸化剤流路312の内側に弾性体シート1680が設けられている。弾性体シート1680は酸化剤極108側に四隅をピンなどで固定されている(不図示)。また、第1実施例で使用された切替弁構造1650と同様の構造の切替弁構造1651が設けられている。切替弁構造1650と切替弁構造1651の相違点は、切替弁構造1650の電磁弁16654に代えて、切替弁構造1651では電磁弁1660が使用されていることである。従って、切替弁構造1661の構造及び動作は、第1実施例の説明から明らかであろう。電磁弁1660の出力は、流路150に接続され、供給口1672から弾性体シート1680の内部に酸化剤を供給している。切替弁構造1651の酸化剤導入口1653、電磁弁1658、大気放出電磁弁1656は第1実施例と同様に動作する。ここで、酸化剤導入口1653、切替弁構造1651、酸化剤供給電磁弁1660および供給口1672は、弾性体シート1680と酸化剤極108とにより構成される閉空間に気体を導く気体導入部として機能する。

ここで、弾性体シート1680としては、通気性を有さず、液体燃料に対する耐性と弾力性を有するプラスチックスなどの樹脂が用いられる。具体的には、シリコン樹脂、ゴム、ポリウレタンなどが好ましく用いられ、シリコン樹脂が特に好ましく用いられる。

- [0042] 図5Bに示されるように、燃料電池の運転中では、酸化剤極108における電気化学 反応により水蒸気が発生している。このため、燃料124が流れることによりベルヌーイ の定理に基づいて生じる燃料流路310内の負の内圧があるにもかかわらず、弾性体 シート1680の形状は湾曲している。このため、弾性体シート1680は酸化剤極108から離れており、酸化剤極108への酸化剤126の供給や酸化剤極108から発生する水 の排出が可能になる。
- [0043] 一方、図5Aに示されるように、燃料電池の運転を停止したときには、酸化剤極108における電気化学反応が停止しているため水蒸気が発生しない。そこで、燃料電池の運転停止後一定の時間、燃料流路310内の燃料124の循環を継続させることにより、ベルヌーイの定理に基づいて生じる負の圧力を発生させる。このため、弾性体シート1680が酸化剤極108側に吸い寄せられる。これにより、弾性体シート1680が酸化剤極108の形状に沿うように吸着し、酸化剤極108および固体電解質膜114が弾性体シート1680に覆われる。この結果、燃料電池の運転が停止されているときには、燃料極102側の燃料124や水分などが固体電解質膜114を通過して、酸化剤極108側に流出することを抑制することができ、燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制することができる。
- [0044] また、燃料電池の運転を再開する際には、酸化剤流路電磁弁1658を開放して酸化剤流路312に酸化剤126を供給すると同時に、電磁弁1660を開放して流路150を介して供給口1672から酸化剤126が、弾性体シート1680と酸化剤極108と固体電解質膜114とに囲まれる面に導かれる。これにより、弾性体シート1680と、酸化剤極108および固体電解質膜114との吸着が解かれる。したがって、燃料電池の運転再開に伴い、酸化剤極108から水蒸気が発生するために、弾性体シート1680の形状は湾曲形状に戻る。この結果、酸化剤極108への酸化剤126の供給や酸化剤極108から発生する水の排出をすることができ、燃料電池の運転を継続することができる。

- [0045] したがって、切替弁構造1651という簡易な装置を用いて、燃料電池の運転再開時には弾性体シート1680と酸化剤極108および固体電解質膜114とに囲まれる空間に、酸化剤126が導かれることにより、燃料電池の構造を複雑にすることなく、燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制することができる。
- [0046] また、第3実施例においては、燃料電池の運転開始時には酸化剤126を、酸化剤 流路312および吸着破壊用酸化剤供給口1672に導く例について説明した。しかし ながら、それと合わせて、もしくは別途供給口1672への気体導入機構を設けてもよい。こうすることにより、弾性体シート1680の吸着破壊速度が上昇し、燃料電池運転 再開時に弾性体シート1680が、酸化剤極108および固体電解質膜114から離れる 速度が早まり、燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制しつつ、燃料電池を速やかに運転再開することが可能となる。

[0047] [第4実施例]

図6は、本実施例の弾性体シート1680の制御システムを説明した図である。ここで、上記システムは、気体導入部としての機能を有する。

- [0048] 運転状態検知部1676は、燃料電池が運転中なのか、運転停止中なのか、運転開始時なのかを電流計1674の出力によって検知し、電磁弁1660、電磁弁1656、電磁弁1658を開放もしくは閉塞するように指令を出す。その指令により、各電磁弁は開放もしくは閉塞され、供給口1672への酸化剤126の供給、酸化剤極108への酸化剤126の供給、酸化剤126の大気放出が制御される。
- [0049] 具体的には、燃料電池が運転中の時には、電磁弁1660は閉塞され、電磁弁1658は開放され、電磁弁1656は酸化剤極108への酸化剤126の供給量が不十分なときには閉塞され、十分なときには開放される。燃料電池が運転停止中の時には、電磁弁1660と電磁弁1658は閉塞され、電磁弁1656は開放される。燃料電池の運転開始時には、電磁弁1660と電磁弁1658は開放され、電磁弁1656は閉塞される。これらの動作は、第1実施例と同様である。また、運転状態見地部1676は、燃料電池の運転の停止が指示されたときには、一定時間燃料が燃料供給路310に供給されるように、電磁弁(図示せず)を制御する。
- [0050] この結果、燃料電池が運転停止している時には、燃料極102側の燃料124や水分

などの酸化剤極108側への流出の抑制が自動的になされ、かつ、燃料電池の運転 開始時には弾性体シート1680の吸着破壊が自動的になされるので、燃料電池の構造を複雑にすることなく燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制することができる。

- [0051] また、第4実施例においては、燃料電池の運転開始時には酸化剤126を、酸化剤 流路312および吸着破壊用酸化剤供給口1672に導く制御システムの例について 説明した。しかし、それと合わせて、もしくは別途供給口1672への気体導入制御システムを設けてもよい。こうすることにより、弾性体シート1680の吸着破壊速度が上昇し、燃料電池運転再開時に弾性体シート1680が酸化剤極108および固体電解質膜1 14から離れる速度が早まる。この結果、燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制しつつ、燃料電池を速やかに運転再開することができる。
- [0052] 以上、発明の好適な実施例を説明した。しかし、本発明は上述の実施例に限定されず、当業者が本発明の範囲内で上述の実施例を変形可能なことはもちろんである
- [0053] たとえば、第1実施例においては、バルーン1652が酸化剤極108および固体電解質膜114を覆うように導くガイドが設けられていない形態について説明したが、図7に示されるようなガイド1684が設けられていてもよい。こうすることにより、バルーン1652が酸化剤極108および固体電解質膜114の表面から外れることなく正確に導かれる。この結果、燃料極102側の燃料124や水分などが固体電解質膜114を通過して酸化剤極108側に流出することをより抑制することができ、燃料124や水分の無駄な蒸発を抑制することができる。ここで、図7では、切替弁構造1650等が省略されていることに注意すべきである。
- [0054] ガイド1684の材質としては、酸化剤流路312に取り付けられるものであり、酸化剤1 26や燃料124に対する耐性を有するものであればよく、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン、PTFE、ポリアセタールなどが好ましく用いられる。
- [0055] また、上記の実施例においては単独のセルの酸化剤極を覆う例について説明したが、図8に示されるように、同一平面内に複数のセルが併設された平面スタック構造を採用した場合には、バルーン1682が複数の酸化剤極を覆うようにしてもよく、特に、スタック構造全体を覆うようにすれば、燃料の蒸発をより効率的に抑制することがで

15

WO 2005/096427

きる。ここで、図8では、切替弁構造1650等が省略されていることに注意すべきである。

PCT/JP2005/006248

- [0056] この場合にも、上記の実施例同様、バルーン1682には切替弁構造やバルーン排 気電磁弁といった簡易な装置を用いることによって、燃料の蒸発を抑制することがで きる。また、上述の平面スタック構造を採用した場合に、接合板により複数の酸化剤 極を覆うようにしてもよいし、弾性体シートにより複数の酸化剤極を覆うようにしてもよ い。
- [0057] また、上記の実施例においては、弾性体シートとして、シリコン樹脂などが用いられる形態について説明したが、通気性を有さず、耐薬品性と弾力性を有する材料であれば、どのような材料を用いてもよく、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、PTFE、ポリアセタールなどが挙げられる。
- [0058] また、上記の実施例においては、燃料として有機液体燃料を用いる例を示したが、 本発明は燃料として水素を用いる燃料電池に適用することもできる。
- [0059] また、第1実施例において、バルーン注入電磁弁1654、大気放出電磁弁1656、酸化剤流路電磁弁1658、バルーン排気電磁弁1659が独立した形態で制御システムに組み込まれた形態について説明した。しかしながら、たとえば、4ポートバルブや5ポートバルブなどのマルチポートバルブを用いてもよいし、バルーン注入電磁弁1654などとマルチポートバルブとを併用してもよい。また、マルチポートバルブを用いた様々なバルブのコンビネーションなどを用いてもよい。マルチポートバルブを用いた場合には、第1実施例において説明したのと同様の流体配管の経路を構築することができ、かつ、酸化剤などの流体の経路を簡素化することができる。したがって、制御システムの小型化を図ることができる。なお、第3実施例および第4実施例において、上述のマルチポートバルブなどを用いてもよい。
- [0060] また、第1実施例において、大気放出電磁弁1656の開閉により、過剰な酸化剤12 8が供給されることによるバルーン1652の破裂を防止した形態について説明したが 、たとえばリーク弁など様々な種類のバルブを用いてバルーン1652内の圧力が所望 の圧力以下に保たれるようにすることでバルーン1652の破裂を防止してもよい。な お、第三の実施例および第四の実施例において、上述のリーク弁など様々な種類の

バルブを用いてもよい。

請求の範囲

[1] 燃料極および酸化剤極と、

前記燃料極に液体燃料を供給する燃料供給路と、

酸化剤を前記酸化剤極に供給する酸化剤供給路と、

形状変化することにより前記酸化剤供給路を開閉可能とする開閉部材と、

を具備する燃料電池。

[2] 請求項1に記載の燃料電池において、

前記開閉部材は、形状変化することにより、前記酸化剤極を覆い、前記酸化剤供 給路を閉止する燃料電池。

[3] 請求項2に記載の燃料電池において、

前記開閉部材と酸化剤極とにより形成される閉空間に気体を導く気体導入部を備え、

前記閉空間に気体を導くことにより、前記酸化剤極から前記開閉部材を離脱させ前記酸化剤供給路を開放する燃料電池。

- [4] 請求項1または2に記載の燃料電池において、 前記開閉部材が膨張収縮可能な袋状体である燃料電池。
- [5] 請求項4に記載の燃料電池において、 前記袋状体に気体を導入する気体導入手段を備えることを特徴とする燃料電池。
- [6] 請求項5に記載の燃料電池において、 前記気体導入部は、前記酸化剤を前記袋状体に導入する燃料電池。
- [7] 請求項1または2に記載の燃料電池において、 前記開閉部材が熱膨張率の相違する2枚以上の板状部材が組み合わされたプレートである燃料電池。
- [8] 請求項7に記載の燃料電池において、 前記プレートが金属製の板状部材と樹脂製の板状部材とが組み合わされたプレートである燃料電池。
- [9] 請求項7に記載の燃料電池において、 前記プレートが金属製の板状部材が組み合わされたプレートである燃料電池。

18 補正書の請求の範囲

[2005年9月8日 (08. 09. 05) 国際事務局受理:出願当初の請求の範囲 1-8は補正された;出願当初の請求の範囲9は取り下げられた; 他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

[1] (補正後) 燃料極および酸化剤極と、

前記燃料極に液体燃料を供給する燃料供給路と、

酸化剤を前記酸化剤極に供給する酸化剤供給路と、

形状変化することにより前記酸化剤供給路を開閉可能とする開閉部材と、を具備し、

前記開閉部材は、形状変化することにより、前記酸化剤極を覆い、前記酸 化剤供給

路を閉止する燃料電池。

[2] (補正後) 請求項1に記載の燃料電池において、

前記開閉部材と酸化剤極とにより形成される閉空間に気体を導く気体導入部を備え、

前記閉空間に気体を導くことにより、前記酸化剤極から前記開閉部材を離脱させ前

記酸化剤供給路を開放する燃料電池。

- [3] (補正後) 請求項1に記載の燃料電池において、 前記開閉部材が膨張収縮可能な袋状体である燃料電池。
- [4] (補正後) 請求項3に記載の燃料電池において、

前記袋状体に気体を導入する気体導入手段を備えることを特徴とする燃料電池。

- [5] (補正後) 請求項4に記載の燃料電池において、 前記気体導入部は、前記酸化剤を前記袋状体に導入する燃料電池。
- [6] (補正後) 請求項1に記載の燃料電池において、

前記開閉部材が熱膨張率の相違する2枚以上の板状部材が組み合わされたプレート

である燃料電池。

[7] (補正後) 請求項6に記載の燃料電池において、

前記プレートが金属製の板状部材と樹脂製の板状部材とが組み合わされたプレート

である燃料電池。

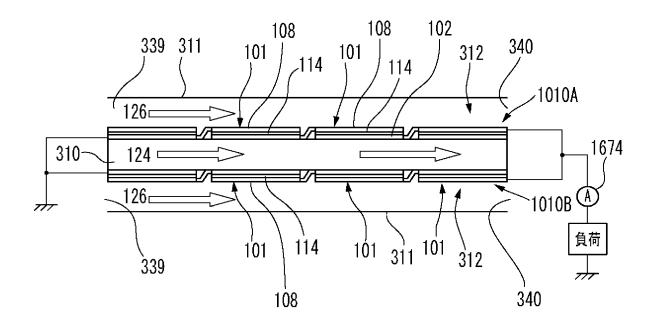
- [8] (補正後) 請求項6に記載の燃料電池において、
- 前記プレートが金属製の板状部材が組み合わされたプレートである燃料 電池。
- [9] (削除)

19

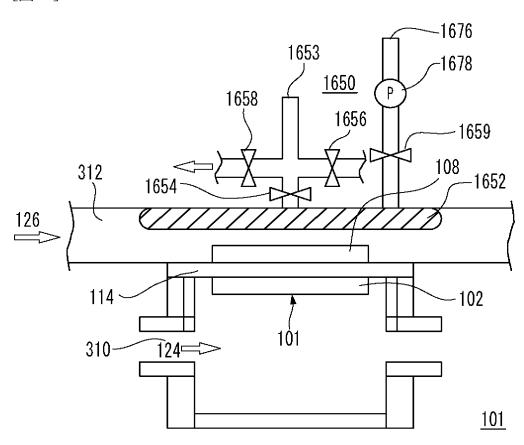
条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項乃至第8項を補正した。 請求の範囲第9項を削除した。

[図1]

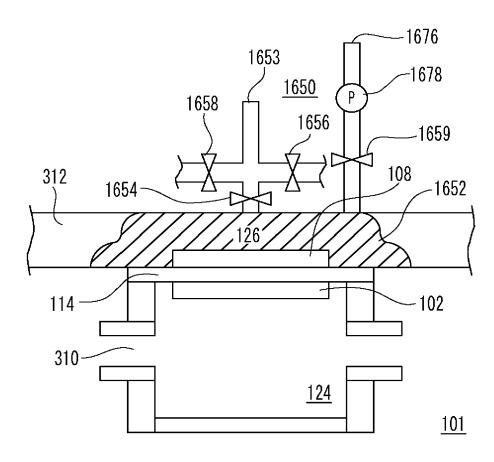


[図2A]

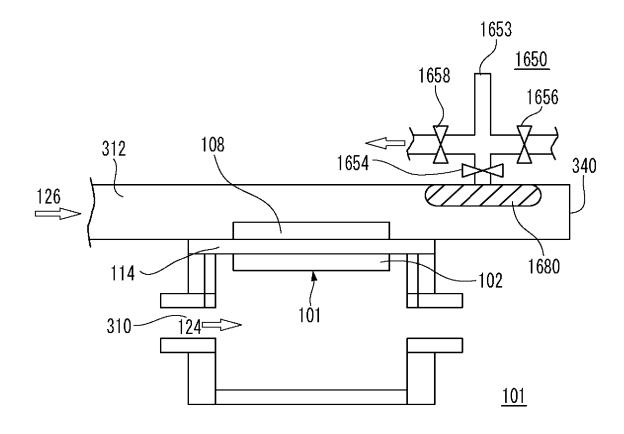


2/10

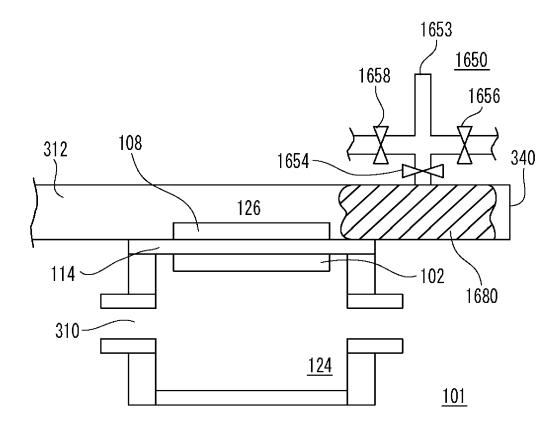
[図2B]



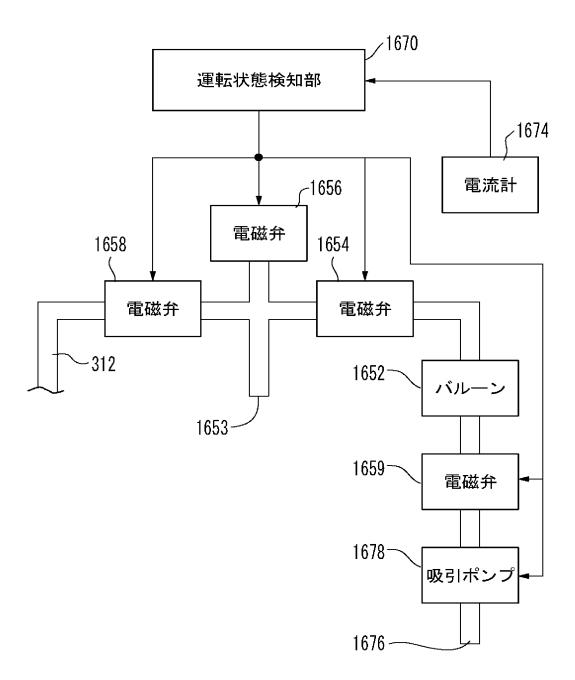
[図2C]



[図2D]

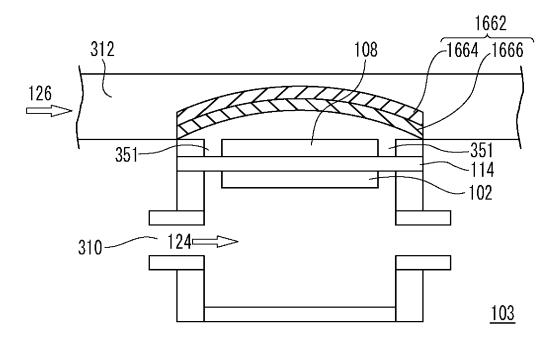


[図3]

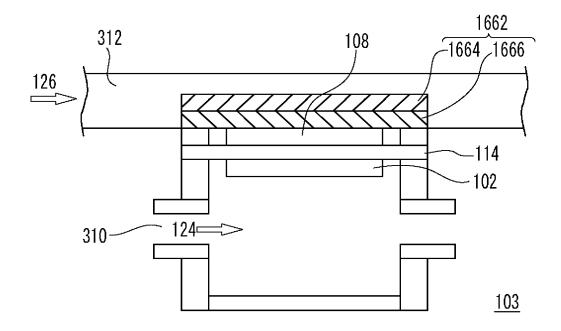


6/10

[図4A]

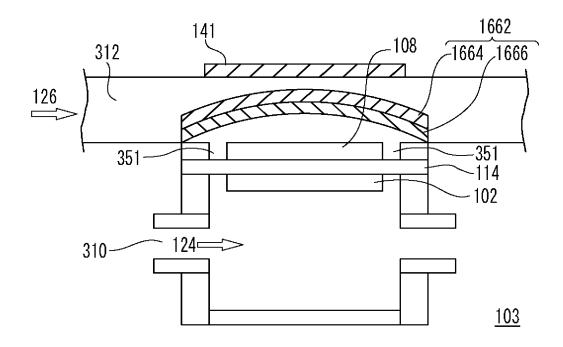


[図4B]

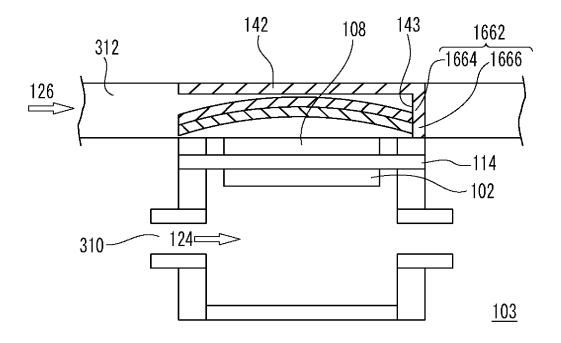


7/10

[図4C]

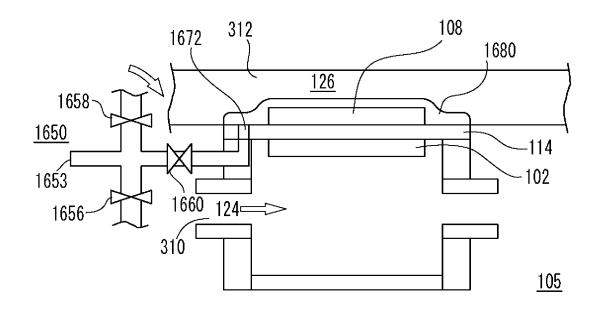


[図4D]

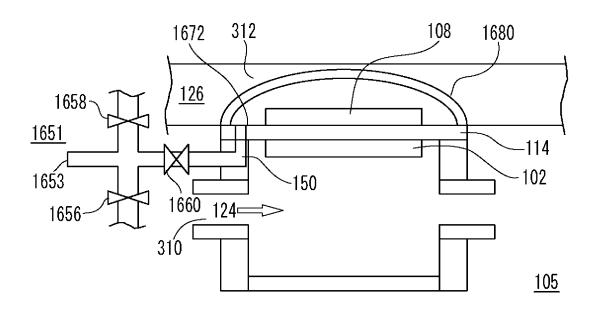


8/10

[図5A]

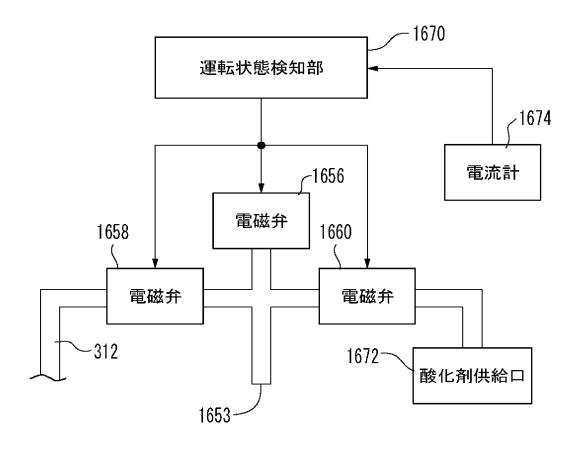


[図5B]

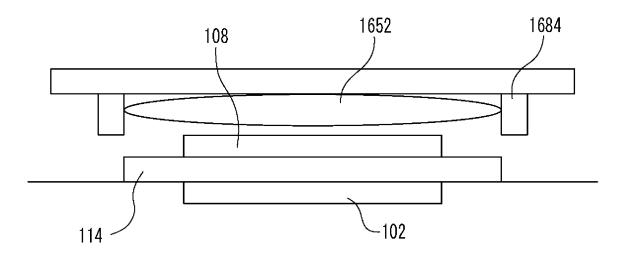


9/10

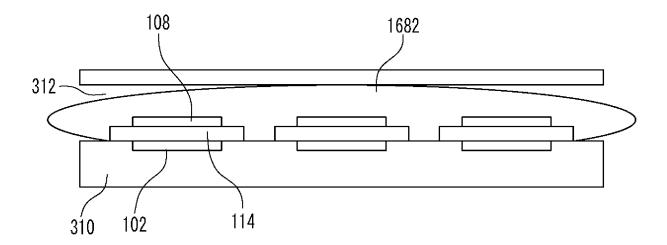
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006248

			101/012	003/000210				
	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M8/04							
Acco	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
В.	FIELDS SE	ARCHED						
Mini	mum docum	entation searched (classification system followed by cla	assification symbols)					
	Int.Cl ⁷ H01M8/04							
		earched other than minimum documentation to the exter						
	Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005							
Elect	tronic data b	ase consulted during the international search (name of d	ata base and, where practicable, search te	rms used)				
C.	DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Ca	ategory*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
	Y	JP 2003-331884 A (Toyota Moto	or Corp.),	1,4-9				
	A	21 November, 2003 (21.11.03),		2-3				
		Claims; Par. No. [0017] (Family: none)						
	Y	JP 2001-229942 A (Nissan Moto	or Co I.td)	1,4-9				
	-	24 August, 2001 (24.08.01),	or co., rea.,,	2/1 3				
		Claims; Par. Nos. [0026], [00	39]					
		(Family: none)						
	Y	JP 48-16222 A (Nobuyuki SUGII	MITID 7.)	4-6				
	1	01 March, 1973 (01.03.73),	MORA),	4-0				
		Claims; page 2, lower right c	olumn,					
		lines 15 to 20						
		(Family: none)						
×	Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.		See patent family annex.					
* "A"	document defining the general state of the art which is not considered date and not in conflict with the appl		"T" later document published after the inte date and not in conflict with the applica the principle or theory underlying the in	ation but cited to understand				
"E"	earlier application or patent but published on or after the international "X" docur			laimed invention cannot be				
"L"		hich may throw doubts on priority claim(s) or which is	step when the document is taken alone					
		blish the publication date of another citation or other n (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive					
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the	documents, such combination				
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			"&" document member of the same patent f					
			Date of mailing of the international sear					
	27 June, 2005 (27.06.05) 12 July, 2005 (12.07.05)							
N 1 11 04 104/								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office			Authorized officer					
_								
Facsimile No.			Telephone No.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006248

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
		Relevant to claim No. 8			

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.⁷ H01M8/04

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01M8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP 2003-331884 A(トヨタ自動車株式会社)2003.11.21,特許請求	1, 4-9
A	の範囲、【0017】(ファミリーなし)	2-3
Y	JP 2001-229942 A (日産自動車株式会社) 2001.08.24, 特許請求の 範囲、【0026】、【0039】 (ファミリーなし)	1, 4–9
Y	JP 48-16222 A (杉村宣行) 1973.03.01, 特許請求の範囲、第2頁右 下欄第15−20行(ファミリーなし)	4-6

▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの
- 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.06.2005

国際調査報告の発送日

12.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員)

4 K 9270

小川 武

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 58-92651 U (シャープ株式会社) 1983.06.23, 実用新案登録請求の範囲 (ファミリーなし)	8